


**WATER ABSORBING AGENT AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP11347402 (A)**Publication date:** 1999-12-21**Inventor(s):** TAKAI HITOSHI; TANAKA KEIJI**Applicant(s):** SANYO CHEMICAL IND LTD**Classification:**

- international: **A61F13/53; A61F13/15; A61F13/49; B01J20/26; C08L75/08; C08L101/08; C08L101/14; A61F13/15; B01J20/22; C08L75/00; C08L101/00;** (IPC1-7): B01J20/26; A61F13/15; A61F13/46; C08L75/08; C08L101/08; C08L101/14; C08L63/00; C08L101/08

- European:

**Application number:** JP19990075546 19990319**Priority number(s):** JP19990075546 19990319; JP19980116290 19980410**Also published as:** **JP3032890 (B2)****Abstract of JP 11347402 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the dry feeling of gel after water absorption by treating water absorbing resin particles with a polyurethane having polyoxyethylene groups. **SOLUTION:** Water absorbing resin particles of one or more selected from a crosslinked body of a neutralized body of a polyacrylic acid, a neutralized body of a self-crosslinkable polyacrylic acid, a crosslinked body of a starch- acrylic acid graft copolymer, etc., are treated with a polyurethane obtd. by allowing an isocyanate to react with a polyol having a polyoxyethylene group obtd. by adding ethylene oxide to an active hydrogen-contg. multifunctional compd. such as a polyhydric alcohol or phenol, an amine, a polycarboxylic acid, phosphoric acid or a polythiol. The dry feeling of the resultant gel after water absorption is improved and the gel can be made dry to the touch even after water absorption.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-347402

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	D
A 6 1 F 13/46		C 0 8 L 75/08	
13/15		101/08	
C 0 8 L 75/08		101/14	
101/08		A 4 1 B 13/02	D
審査請求 有 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-75546	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成11年(1999) 3月19日	(72) 発明者	高井 等 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株 式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-116290	(72) 発明者	田中 敬次 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株 式会社内
(32) 優先日	平10(1998) 4月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 吸水剤及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 吸水性樹脂において、加圧吸収量が高く、且つ耐吸湿ブロッキング性のよい吸水性樹脂を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂粒子をポリオキシエチレン基を有するポリウレタンで被覆することにより、耐吸湿ブロッキング性がよく、加圧下での吸収量の大きい吸水性樹脂が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸水性樹脂粒子（Ａ）が、ポリオキシエチレン基を有するポリウレタン（Ｂ）で処理された吸水剤。

【請求項 2】 （Ａ）が、表面架橋された吸水性樹脂粒子である請求項 1 記載の吸水剤。

【請求項 3】 （Ａ）が、カルボキシル基を含有する吸水性樹脂粒子をポリグリシジル化合物で表面架橋してなる吸水性樹脂粒子である請求項 2 記載の吸水剤。

【請求項 4】 該ポリオキシエチレン基の重量が、ポリウレタンの重量の 4 0 ～ 9 9 % である請求項 1 ～ 3 の何れか記載の吸水剤。

【請求項 5】 該ポリオキシエチレン基の重量が、ポリウレタンの重量の 6 0 ～ 9 5 % である請求項 1 ～ 4 の何れか記載の吸水剤。

【請求項 6】 （Ｂ）若しくはその前駆体を含有する溶剤希釈液で（Ａ）を処理し、（Ｂ）で被覆された（Ａ）を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか吸水剤の製法。

【請求項 7】 該溶剤希釈液が表面架橋用の架橋剤を含有する水性液である請求項 6 記載の製法。

【請求項 8】 （Ａ）の吸収性能と比較して、生理食塩水に対する  $20 \text{ g} / \text{cm}^2$  条件下での加圧吸収量が 1 0 5 % 以上で、生理食塩水に対する無加圧吸収量が 9 5 % 以上での吸収性能を有する請求項 1 ～ 5 の何れか記載の吸水剤。

【請求項 9】 生理食塩水に対する無加圧吸収量が  $50 \text{ g} / \text{g}$  以上、生理食塩水に対する  $20 \text{ g} / \text{cm}^2$  条件下での加圧吸収量が  $25 \text{ g} / \text{g}$  以上であり、かつ吸湿ブロッキング率が 5 0 % 以下である請求項 1 ～ 5 の何れか記載の吸水剤。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 5、8 ～ 9 の何れか記載の吸水剤、又は請求項 7 又は 8 記載の製法で得られる吸水材からなる吸収性物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水剤及びその製法に関する。更に詳しくは、吸水性樹脂粒子が特定のポリウレタンで処理された吸水剤及びその製法に関する。

## 【0 0 0 2】

【発明が解決しようとする課題】従来から、生理用品、紙おむつなどの衛生材料や土壌保水剤などに粉末状の吸水性樹脂が幅広く用いられているが、これらの用途では、使用者の体重や土壌圧が加わった状態でも吸収力を発揮する必要があることから、加圧下における吸収能力の高いことが望まれる。加圧下吸収量の高い吸水性樹脂を得るために、吸水性樹脂粒子の表面を架橋剤で表面架橋する方法が数多く提案されている。中でも多価グリシジル化合物を用いて表面処理する例として、粉末状の吸水性高分子を、水およびエーテル化合物の存在下、2 個

以上の官能基を有する架橋剤で処理する方法（特開平 2 - 1 5 3 9 0 3 号公報）が知られている。しかしながら、この方法では、分散剤として使用するエーテル化合物の種類によっては、架橋剤とカルボン酸（塩）基との反応性が低く、加圧吸収量の高い吸水性樹脂が得られず、また得られた吸水性樹脂の耐吸湿ブロッキング性も十分満足のいくものではない。

## 【0 0 0 3】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、吸収性樹脂粒子の表面を特定のポリウレタンで被覆した構造とすることにより、上記問題が改善されることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、吸水性樹脂粒子（Ａ）が、ポリオキシエチレン基を有するポリウレタン（Ｂ）で処理された吸水剤である。

## 【0 0 0 4】

【発明の実施の形態】本発明において、吸水性樹脂粒子（Ａ）としては、従来から使用されている吸水性樹脂の粒子が使用できる。具体的には例えば、ポリアクリル酸中和物の架橋物、自己架橋型ポリアクリル酸中和物、デンプン－アクリル酸グラフト共重合体架橋物、デンプン－アクリロニトリルグラフト重合体架橋物の加水分解物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリル酸塩－アクリルアミド共重合体架橋物、アクリル酸－2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸共重合体塩の架橋物、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体塩の架橋物、架橋カルボキシメチルセルロース塩等の 1 種以上の吸水性樹脂の粒子が挙げられる。これらの吸水性樹脂の製造法は水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、析出重合のいずれの製造法も使用できる。好ましいのは水溶液重合、逆相懸濁重合による方法である。上記において塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など）などの吸水性樹脂の粒子が用いられる。好ましい塩はナトリウム塩またはカリウム塩である。これらのうちで好ましい吸水性樹脂は、最終的に得られる吸水性樹脂の吸収性能を考慮すると、アクリル酸及び／又はその塩を主構成単位とするエチレン性不飽和単量体の架橋重合体であり、好ましくはアクリル酸及び／又はその塩からなる不飽和単量体の架橋重合体である。アクリル酸の塩はアクリル酸をアルカリで中和して得られるものであり、好ましくは酸基の 5 0 ～ 9 0 モル％、特に好ましくは 6 0 ～ 8 0 モル％である。中和度がこの範囲であると得られる吸水性樹脂の P H が中性領域となり安全性の面で好ましい。

【0 0 0 5】以上例示した吸水性樹脂の粒子の表面近傍を架橋したのも該吸水性樹脂粒子（Ａ）として使用でき、加圧吸収量がより向上する点で好ましい。表面架橋

に用いる架橋剤としては従来公知の架橋剤、例えば、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等の1分子中にエポキシ基を2～10個有するポリグリシジル化合物；ジエチレングリコール、グリセリン等の炭素数2～20で官能基数2～10の多価アルコール類；エチレンジアミン等の（ポリ）アルキレン（炭素数2～30）ポリ（官能基数2～10）アミン、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロヒドリン樹脂等のポリアミン樹脂類（分子量200～500, 000）；アルキレン基の炭素数が2～10のアルキレンカーボネート化合物；シランカップリング剤（官能基がアミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アクリロキシ基等で分子量180～5, 000）等が挙げられる。これらを併用して使用してもよい。これらのうち好ましいものはポリグリシジル化合物である。

【0006】表面架橋に用いる架橋剤の使用量は、架橋剤の種類、表面架橋に用いる吸水性樹脂粒子中の官能基の種類と架橋の程度、表面架橋後の吸水性樹脂粒子

（A）の性能目標などにより種々変化させることができるが、吸水性樹脂粒子（A）の質量に基づき、通常0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%である。架橋剤の量が0.01重量%未満では、表面架橋の効果が十分に発現しない。一方2重量%を越えると、架橋が過多となりすぎて逆に加圧下での吸収性能を低下させる結果となる。得られる吸水性樹脂の生理食塩水

（0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液）に対する吸収能において、常圧吸収量は通常30g/g以上、好ましくは35～80g/gである。なお、吸収能は後述する方法で測定される。該吸水性樹脂粒子（A）の形状については、特に限定はなく、製法の違いにより、逆相懸濁重合法で得られるパール状、樹脂乾燥物を粉碎して得られる塊状、粒状あるいは不定形状、ドラム乾燥などで得られるリン片状、造粒物などが挙げられるが、いずれであってもよい。また、粒径についても特に限定はなく、通常10～1,000ミクロンが95%以上、好ましくは50～850ミクロンが95%以上である。

【0007】ポリオキシエチレン基を有するポリウレタン（B）としては、好ましくはポリオキシエチレン基の重量が、ポリウレタンの重量の40～99%であるポリウレタンであり、さらに好ましくは60～95%、特に好ましくは70～90%のポリウレタンである。オキシエチレン鎖が40重量%未満では有機溶剤を併用した中での水溶性が不十分でままこが出来やすい。ポリウレタンはポリオキシエチレン基を有するポリオール（B-1）とポリイソシアネート（B-2）との反応によって得られるが、ポリオールとしては好ましくは重合度10～750のポリオキシエチレン基を有するポリオールであり、特に好ましくは重合度25～600のポリオキシ

エチレン基を含有するポリオールである。ポリオールは、活性水素原子含有多官能化合物（a）に上記の量のエチレンオキサイド（以下EOと略記）が付加したものであり、これらの1種以上が挙げられる。

【0008】活性水素原子含有多官能化合物（a）としては、多価アルコール（a1）、多価フェノール類（a2）、アミン類（a3）、ポリカルボン酸（a4）、リン酸類（a5）、ポリチオール（a6）などが挙げられる。多価アルコール（a1）としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼンなどの2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖などの3～8価で炭素数2～30の多価アルコールが挙げられる。多価フェノール類（a2）としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノールの他ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類などが挙げられる。アミン類（a3）としては、アンモニア、炭素数1～20のアルキルアミン類（ブチルアミンなど）、アニリン等のモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン；ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン及びその他特公昭55-21044号公報記載の複素環式ポリアミン類；ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン、ポリフェニルメタンポリアミンなどの芳香族ポリアミン；及びモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類が挙げられる。

【0009】ポリカルボン酸（a4）としてはコハク酸、アジピン酸などの炭素数2～30で2価～10価の脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの炭素数8～30で2価～10価の芳香族ポリカルボン酸があげられる。リン酸類（a5）としてはリン酸、亜リン酸、ホスホン酸等が挙げられる。またポリチオール（a6）としてはグリシジル基含有化合物と硫化水素との反応で得られる多価ポリチオール化合物等が挙げられる。上述した活性水素原子含有化合物（a）は2種以上使用することもできる。活性水素原子含有化合物（a）にはEOの他にプロピレンオキサイド（PO）、1,2-, 2,3-もしくは1,3-ブチレノ

キサイド、テトラヒドロフラン（THF）、スチレンオキサイド、 $\alpha$ -オレフィンオキサイド、エピクロロヒドリンを付加してもよい。これらはブロック付加でもランダム付加でもよい。活性水素原子含有化合物（a）へのAOの付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒でまたは触媒（アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒）の存在下（とくにAO付加の後半の段階で）に常圧または加圧下に1段階または多段階で行なわれる。

【0010】使用する際にはこのポリオキシエチレン鎖を有するポリオールとポリオキシエチレン鎖を有しないポリオールを混合して使用してもよい。ポリオキシエチレン鎖を有しないポリオールとしては前記の低分子ポリオール及び高分子ポリオールが挙げられる。高分子ポリオールとしては、例えば、ポリアルキレンエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、重合体ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ひまし油系ポリオール、アクリルポリオール及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。高分子ポリオールの数平均分子量は、通常500～2000、好ましくは500～1000、更に好ましくは1000～3000である。官能基数は2～8、好ましくは2～4である。特に好ましくは2である。ポリエーテルポリオールとしては、活性水素含有化合物にEO以外の前記したアルキレンオキサイドを付加したものが挙げられる。

【0011】ポリエステルポリオールとしては、前記低分子ポリオール類と前記ポリカルボン酸類とを反応させて得られる縮合ポリエステルポリオール、ラクトン類（ $\epsilon$ -カプロラクタム等）の開環重合により得られるポリエステルポリオールおよびポリエステル成形品をグリコール分解して得られる回収ポリエステルポリオールが挙げられる。重合体ポリオールとしては、上記に例示したポリオールの少なくとも一種中で、ラジカル開始剤存在下、アクリロニトリル、スチレン等のビニルモノマーを重合し安定分散させたものが挙げられる。重合体ポリオール中のビニルポリマーの含量は、通常5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。ひまし油系ポリオールとしては、ひまし油および変性ひまし油（トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールで変性されたひまし油など）が挙げられる。ポリブタジエンポリオールとしては、1,2-ビニル構造を有するもの、1,2-ビニル構造と1,4-トランス構造とを有するもの、および1,4-トランス構造を有するものが挙げられる。アクリルポリオールとしては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有単量体をその他の重合性単量体とを共重合したものが挙げられる。ポリオールの内好ましいものはポリエーテルポリオールである。

【0012】ポリイソシアネート（B-2）としては、例えば、炭素数（NCO基中の炭素数を除く）6～20の芳香族ポリイソシアネート〔2,4-、2,6-トリ

レンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2,4'-、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI、ポリアリールポリイソシアネート（PAPI）等〕；炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート〔ヘキサメチレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート等〕；炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート〔イソフロレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート等〕；炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート等〕；これらのポリイソシアネートの変性物〔ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトニミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、TDI、MDI、粗製MDI、カルボジイミド基含有変性MDIおよびこれらの2種以上の併用である。特に好ましいのはTDI、MDIである。

【0013】ポリウレタンを構成するポリオール中のOH基とポリイソシアネート中のイソシアネート（NCO）基との当量比（OH/NCO）は、好ましくは（0.9～1.3）/1であり、特に好ましくは（0.95～1.05）/1である。上記の範囲内では、作業性、皮膜性のバランスに優れる。末端がOHであるのが好ましい。ポリウレタンの重量平均分子量は、通常2万～50万、好ましくは3万～40万である。分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、通常1.3～6.0、好ましくは1.5～4.0である。重量平均分子量が2万～50万であると皮膜形成性が良好となる。重量平均分子量はゲルパーミエーション（GPC）法によって測定出来る。

【0014】上記ポリウレタンは、1ショット法かブレポリマー法によって得ることができる。反応温度は通常30～200℃、好ましくは50～180℃である。反応時間は、通常0.1～30時間、好ましくは0.1～8時間である。この反応は、溶剤中で行うことも出来る。反応の終点はイソシアネート基を測定することで可能である。溶剤としては、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、ジオキサン等が挙げられる。これら溶剤を用いる場合は、反応後、溶剤を除去してポリウレタンを得る。反応には反応を促進する触媒を添加することができる。触媒としては、ポリウレタンに通常使用される公知のものが使用される。例えば3級アミン類〔トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ジメチルアミノメチルフェノール、ピリジン等〕およびこれらの酸ブロック化合物；カルボン酸の金属塩（酢酸ナトリウム、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、スタナスオクトエート、ジブチルスズジラウレート等）；アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルコ

キシドもしくはフェノキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシド等）；4級アンモニウム塩（テトラエチルヒドロキシルアンモニウム等）；イミダゾール類（イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等）；並びに、スズ、アンチモン等の金属を含有する有機金属化合物（テトラフェニルスズ、トリブチルアンチモンオキサイド等）等が挙げられる。これらの触媒は、単独または混合して使用することができる。これらのうち好ましいものは、3級アミン類の酸ブロック化合物およびこれらと3級アミン類および／またはスズを含有するカルボン酸の金属塩との併用である。触媒の使用量は、触媒の種類によっても異なるが、通常、ポリオール100質量部に対して、0.5～10質量部である。触媒の使用量が0.5質量部以上では反応が良好に進む。10質量部以下であると反応性が適度である。

【0015】ポリオキシエチレン鎖を含有するポリウレタン（B）の使用量は、（A）の種類と、得られる吸水剤の性能目標などにより種々変化させることができるが、通常、（A）の質量に基づいて、通常0.03～20質量%、好ましくは0.05～10質量%、更に好ましくは0.1～5質量%である。（B）の量が0.03質量%未満では、表面処理の効果が十分に得られない。一方、20質量%を越えると、得られる吸水剤中の吸水性樹脂粒子（A）の割合が少なくなることから、逆に加圧下吸収性能を低下させる結果となる。

【0016】本発明の吸水剤の製法を例示すると、下記(i)、(ii)が挙げられる。

(i)（A）を、（B）を含有する溶剤希釈液で処理し、粒子（A）を（B）で被覆する方法；(ii)（A）を、

（B）の前駆体即ちポリオール、ポリイソシアネート成分及び必要により触媒を含有する溶剤希釈液で処理し、粒子（A）上で（B）を形成させて被覆する方法である。（i）の場合にはOH末端となった非反応性のポリウレタンを被覆する場合と、イソシアネート末端のウレタンプレポリマー（遊離NCO基含量：好ましくは1～4%）を作成しておき、皮膜形成後に空気中の水分による硬化でさらに架橋させるいわゆる湿硬型がある。（ii）の場合には、ポリオールとポリイソシアネートを使用直前に混合する二液型として使用するのが好ましいが、一液型として用いることも出来る。一液型としてはポリイソシアネートをブロック化剤でブロックしておき加熱によってブロック剤をはずしイソシアネートを反応させることが出来る。ブロック化剤としてはオキシム類（アセトオキシム等）、ラクタム類（γ-ブチロラクタム等）、アルコール／フェノール類（エタノール／フェノール等）、アミン類（ジエチルアミン等）、塩基性チッソ含有化合物（2-ヒドロキシピリジン等）、活性メチレン含有化合物（マロン酸ジエチル等）が挙げられる。好ましくは(i)である。

【0017】(i)、(ii)の方法における溶剤希釈液中の

溶剤の例としては、水、水溶性有機溶剤及びこれらの混合溶剤が挙げられる。水溶性有機溶剤の例としては、メタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2種以上を混合使用することも可能である。(i)の湿硬型、(ii)の場合は二液型の場合はイソシアネートと反応性を有する水、アルコール以外の下記に示すアセトン、極性溶剤等の有機溶剤を使用する必要がある。溶剤希釈液中の（B）の濃度については特に限定はないが、通常5～50質量%、好ましくは10～40質量%である

【0018】該吸水性樹脂粒子（A）として表面架橋されていないものを用いる場合は、（B）を処理する際に表面架橋用の架橋剤を含有させることもでき、これにより表面架橋と（B）による被覆を同時に行うことができる。表面架橋用の架橋剤は前記に例示したものが使用できる。架橋剤を含有させる場合は、水と水溶性有機溶剤との混合溶剤を使用し、架橋剤を含有させない場合は前記に例示した溶剤の範囲内でポリマー（B）の希釈ができる溶剤を選べば良い。この方法において、（A）に対する、溶剤希釈液の使用量は、溶剤希釈中の各成分の種類と濃度、得られる吸水剤の性能目標などによって種々変化させることができるが、（A）の質量に基づいて、通常2～100%、好ましくは3～20%、特に好ましくは5～10%である。(i)、(ii)の方法において、該吸水性樹脂粒子（A）を、（B）あるいは（B）を形成する成分を含有する溶剤希釈液で処理する方法としては、例えば、溶剤希釈液を粒子（A）上に噴霧する方法、粒子（A）を攪拌混合しながら、溶剤希釈液を滴下する方法が一般的であるが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

【0019】処理する装置としては、通常の混合機でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、万能混合機、流動層式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー等が挙げられる。上記のように処理して得られた混合物から、必要により水および／または水溶性有機溶剤を除去するには加熱操作をすればよい。また、溶剤希釈液中に架橋剤を含有させている場合には、この加熱操作において、架橋反応も同時に行わせることが可能である。この加熱には、例えば熱風乾燥機、回転式乾燥機、パドルドライヤー、円盤型乾燥機、流動層式乾燥機、ベルト式乾燥機、ナウター型乾燥機、ロータリーキルン、赤外線乾燥機などを使用することができる。なお、上記の混合と加熱操作とを同時に、同じ装置で行うことも可能である。

【0020】加熱処理する温度と時間は、（A）、



(B)、架橋剤、水溶性有機溶剤の種類と使用量、水の量によっても異なることから特に限定はないが、通常、温度は80～220℃、好ましくは100～150℃である。加熱時間は5～300分、好ましくは10～120分である。この加熱は、必要により不活性気流（窒素、ヘリウム、炭酸ガスなど）雰囲気下あるいは減圧下で実施してもよい。不活性気流雰囲気下あるいは減圧下で加熱処理することにより、吸水性樹脂の着色、酸化、熱劣化を抑制することが可能となる。また、必要により、加熱処理した後に冷却工程を加えることもできる。本発明の吸水剤の形状および粒度分布については特に限定はない。形状については、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状などのいずれの形状であってもよい。粒度分布についても特に限定はなく、通常90質量%以上が0.05～1mmの粒度分布、好ましくは90質量%以上が0.1～0.9mmの粒度分布である。

【0021】本発明の吸水剤は、該吸水性樹脂粒子

(A)の無加圧吸収量と比較して、生理食塩水の無加圧吸収量が通常95%以上、好ましくは100%の性能を発揮する。言い換えれば、無加圧吸収量の低下が5%以下、好ましくは0%である。また、生理食塩水の20g/cm<sup>2</sup>条件での加圧吸収量が(A)の105%以上、好ましくは110%以上の性能を発揮する。本発明の吸水剤は、使用目的により吸収性能を任意にコントロールすることができるが、生理食塩水に対する無加圧吸収量が50g/g以上、好ましくは55g/g以上であり、生理食塩水に対する20g/cm<sup>2</sup>条件下での加圧吸収量が25g/g以上、好ましくは30g/g以上である。更に、生理食塩水に対する40g/cm<sup>2</sup>条件下での加圧吸収量が15g/g以上、好ましくは20g/g以上である。なお、生理食塩水とは、塩化ナトリウム水溶液（濃度0.85～0.95質量%）である。

【0022】本発明の吸水剤は、吸水後のゲルのドライ感が良好であり、吸水後もさらっとした感触を示す。従って、本発明の吸水剤を紙おむつ、生理用ナプキンなどの衛生用品に適用した場合、優れた吸収性能のみならず、被吸収液が圧力下でも逆戻りしにくいという優れた特徴をしめす。更に、本発明の吸水剤は、粒子表面が親水性ポリマーで被覆されているために、離型性を示し、高湿度条件下で粒子同士が融着する、いわゆるブロッキング現象を起こしにくい。すなわち、本発明の吸水剤は耐吸湿ブロッキング性に優れており、吸湿ブロッキング率が50%以下、好ましくは45%以下である。また、紙おむつなどに適用した場合、環境湿度にかかわらず、製造マシンや製造ラインにおける金属部分への付着が起こりにくいという、従来の吸水性樹脂にはみられない特徴を有している。本発明の吸水剤は、製造中の任意の工程で、防腐剤、防かび剤、殺菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、無機質粉末（シリ

カ、タルクなど）、有機質粉末（例えばパルプ粉末、セルロース誘導体、天然多糖類等）等を添加することができ、その量は得られた吸水性樹脂に対して通常5質量%以下である。

【0023】本発明の吸水剤を各種の吸収性物品に適用することにより、吸収性能に優れた物品が得られる。吸収性物品に本発明の吸水剤を適用する方法としては、例えば吸水剤が繊維状物(D)からなる吸水性の支持体に保持された吸水層を形成しておればよく、例えば、

(1)層状に配置されたパルプ、熱融着性繊維などから成る繊維状物の層の間に吸水剤を散粒する方法、(2)パルプ、熱融着性繊維などから成るの繊維状物と吸水剤を混合する方法、(3)二枚以上の吸水紙や不織布で、必要により繊維状物と共に吸水剤をサンドイッチする方法などが挙げられる。

【0024】(D)としては、例えば各種フラッフパルプや綿状パルプなど、従来から吸収性物品に使用されている繊維状物が挙げられ、原料（針葉樹、広葉樹など）、製造方法〔ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）など〕、漂白方法などについては特に限定されない。また、繊維状物として、必要により水に膨潤しない合成繊維も単独あるいは上記のフラッフパルプや綿状パルプなどと併用して使用できる。合成繊維の例としては、ポリオレフィン系繊維（例えば、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエステル系繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維）、ポリオレフィン・ポリエステル複合繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維などが挙げられる。(D)の長さ、太さについては特に限定されず通常、長さは1～200mm、太さは0.1～100デニールの範囲が好適である。形状についても繊維状であれば特に限定されず、ウェブ状、細い円筒状、裁断されたスプリットヤーン状、ステーブル状、フィラメント状などが例示される。

【0025】吸収性物品に対する本発明の吸水剤の添加量は吸収性物品の種類やサイズ、目標とする吸収性能に応じて種々変化させることができる。吸収性物品が紙おむつや失禁パッドの場合は、通常3～20g/枚であり、吸収性物品が生理用ナプキン、パンティーライナー、母乳パッドなどの場合は、通常0.2～3g/個である。二枚以上の吸水紙や不織布でサンドイッチしたシート状物に適用する場合は、通常10～80g/m<sup>2</sup>程度が適当である。本発明の吸水剤は、吸収性当材、衛生用品（子供用および大人用の紙おむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッド、紙タオル、手術用アンダーパッド等）などの用途のみならず、ペット尿吸収剤、携帯トイレの尿ゲル化剤、青果物等の鮮度保持剤、肉類、魚介類のドリップ吸収剤、保冷剤、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、植物や土壌などの保水剤、結露防止剤、止水材やパッキング材、人工雪など、種々の用途に有用であ

る。

#### 【0026】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。無加圧吸収量、加圧吸収量および吸湿ブロッキング率は下記の方法により測定した。以下、特に定めない限り、%は質量%を示す。

【0027】＜無加圧吸収量＞250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ（縦20cm、横10cm）に吸水剤1.0gを入れ、生理食塩水（食塩濃度0.9%）中に60分間浸漬した後、15分間吊るして水切りしてから増加重量を測定する。

＜加圧吸収量＞250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ（内径30mm、高さ60mm）内に吸水剤0.10gを入れて均一に均し、この樹脂の上に20g/cm<sup>2</sup>の荷重となるように外径30mmの分銅を乗せる。生理食塩水60mlの入ったシャーレ（直径：12cm）の中に吸水剤の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下にして浸し、放置する。吸水剤が生理食塩水を吸収して増加した重量を60分後に測定し、その値の10倍値を20g/cm<sup>2</sup>条件での加圧吸収量とする。40g/cm<sup>2</sup>条件での加圧吸収量を測定する場合は、上記方法において荷重を2倍にする。

＜吸湿ブロッキング率＞吸水剤10gを直径5cmのアルミ製の皿に均一に入れ、40℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽中で3時間放置する。放置後の吸水剤の重量を測定し、その後12メッシュの金網で軽く篩い、吸湿によりブロッキングして12メッシュをパスしない吸水剤の重量を測定し、下式により吸湿ブロッキング率を求めた。

吸湿ブロッキング率＝（放置後の12メッシュ網に残る吸水剤重量／放置後の吸水剤重量）×100

#### 【0028】合成例1

ポリエチレングリコール（数平均分子量2,000）60部、エチレングリコール6部、MDI34部及びジメチルホルムアミド233部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で70℃で10時間反応させて、樹脂濃度30%、粘度600mPa・s（20℃）のポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン〔B-1〕を得た。

#### 合成例2

ポリエチレングリコール（数平均分子量6,000）90部、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール〔ポリプロピレングリコール（数平均分子量1,700）にEOを付加したもの；数平均分子量8,500、EO＝80重量%〕120部、MDI7部（OH/NC O＝1.04）を160℃で2.5時間反応させ、本発明のポリオキシエチレン含有ポリウレタン樹脂〔B-2〕を得た。重量平均分子量は47,000、分子量分布は2.2であった。

#### 【0029】合成例3

ポリエチレングリコール（数平均分子量20,000）64部、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール〔ポリプロピレングリコール（数平均分子量1,600）にEOを付加したもの；数平均分子量8,000、EO＝80重量%〕22部、TDI1部（OH/NC O＝1.01）を180℃で2時間反応させ、本発明のポリオキシエチレン含有ポリウレタン樹脂〔B-3〕を得た。重量平均分子量は52,000、分子量分布は2.8であった。

#### 【0030】実施例1

アクリル酸200g、架橋剤としてメチレンビスアクリルアミド0.8g、イオン交換水600gを混合して重合性単量体水溶液を調製し、この水溶液を断熱重合可能な重合槽に投入した。重合液中に窒素ガスを導入することにより、液中の溶存酸素量を0.1ppm以下、液温度を5℃とした。この重合溶液に、35%過酸化水素水0.11g、アスコルビン酸0.01g、V-50（和光純薬工業製アゾ系触媒）0.3gを添加し、混合した。10分後に重合開始を示す温度上昇が確認され、約3時間後に最高到達温度に達した。更に4時間熟成して含水ゲル状重合体を得た。この含水ゲル状重合体600gを小型ニーダーを用いて小片に砕断した後、これに48%のNaOH水溶液125gを添加し、均一に混合して、アクリル酸の72モル%を中和した。この中和された含水ゲルの粉碎物を熱風乾燥した後、20～145メッシュの粒度に粉碎して含水率4.5%の吸水性樹脂

（a）を得た。吸水性樹脂（a）100部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業製「デナコールEX-810」）0.05部を含有する水／メタノール（比率＝2／8）混合溶媒8部を添加して均一に混合後、140℃で30分加熱反応させて、表面架橋型の吸水性樹脂（b）を得た。万能混合機に吸水性樹脂（a）100部を入れ、続いてポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン〔B-1〕3部、ジメチルホルムアミド8部、水2部の混合液を添加し混合する。その混合物を熱風乾燥機に移し、140℃で30分加熱処理して、本発明の吸水剤（1）を得た。吸水性樹脂（a）を比較例1、吸水性樹脂（b）を比較例2とした。

#### 【0031】実施例2

万能混合機に吸水性樹脂（a）100部を入れ、さらにポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン〔B-1〕2部、ジメチルホルムアミド9部、水1部の混合液を加え混合する。その混合物を熱風乾燥機に移し、140℃で30分加熱処理して、本発明の吸水剤（2）を得た。得られた吸水剤（2）の無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例2と同様にして吸水性樹脂（a）100部にポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン〔B-2〕1部、水



1部、メタノール5部の混合液を添加し、140℃で30分加熱処理して、本発明の吸水剤(3)を得た。得られた吸水剤(3)の無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例4

ポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタンを[B-2]に代えて[B-3]を使用した以外は実施例3と同様に行い、本発明の吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤

(4)の無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 実施例5

万能混合機に吸水性樹脂(a)100部を入れ、さらにポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン[B-1]3部、エチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業製「デナコールEX-810」)0.05部、水1部、ジメチルホルムアミド8部の混合液を添加し混合する。その混合物を140℃で30分加熱処理して、本発明の吸水剤(5)を得た。得られた吸水剤(5)の\*

\*無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 実施例6

ポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタンを[B-1]に代えて[B-2]を使用した以外は実施例5と同様に行い、本発明の吸水剤(6)を得た。得られた吸水剤

(6)の無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例7

10 万能混合機に吸水性樹脂(b)100部を入れ、さらにポリオキシエチレン鎖含有ポリウレタン[B-3]1部、水1部、メタノール5部の混合液を添加し混合する。その混合物を熱風乾燥機に移し130℃で20分加熱処理して、本発明の吸水剤(7)を得た。得られた吸水剤(7)の無加圧吸収量と加圧吸収量の測定結果を表1に示す。

#### 【0034】

#### 【表1】

		無加圧吸収量	加圧吸収量	吸湿ブロッキング率
		(g/g)	(g/g)	(%)
実施例1	(1)	5.6	2.7	3.9
実施例2	(2)	5.6	2.8	4.4
実施例3	(3)	5.7	2.8	3.8
実施例4	(4)	5.6	2.9	3.2
実施例5	(5)	5.2	3.4	3.4
実施例6	(6)	5.0	3.5	3.6
実施例7	(7)	5.1	3.4	3.0
比較例1	(a)	5.8	1.2	8.8
比較例2	(b)	5.1	3.1	5.9

【0035】(注)加圧吸収量は20g/cm<sup>2</sup>の条件で測定。

【発明の効果】本発明の吸水剤は、吸水後のゲルのドライ感が良好であり、吸水後もさらっとした感触を示す。従って、本発明の吸水剤を紙おむつ、生理用ナプキンなどの衛生用品に適用した場合、優れた吸収性能のみならず、被吸収液が圧力下でも逆戻りにくいという優れた※

※特徴をしめす。更に、本発明の吸水剤は、粒子表面が親水性ポリマーで被覆されているために、離型性を示し、高湿度条件下で粒子同士が融着する、いわゆるブロッキング現象を起こしにくい。また、紙おむつなどに適用した場合、環境湿度にかかわらず、製造マシンや製造ラインにおける金属部分への付着を起こしにくいという、従来の吸水性樹脂にはみられない特徴を有している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 101/14

A 6 1 F 13/18

3 0 7 B

//(C 0 8 L 101/08

63:00)